

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01D 71/56, 69/12, B32B 5/18, 27/34	A1	(11) 国際公開番号 WO99/01208 (43) 国際公開日 1999年1月14日(14.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02954 (22) 国際出願日 1998年6月29日(29.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/176904 1997年7月2日(02.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION)[JP/JP] 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 廣瀬雅彦(HIROSE, Masahiko)[JP/JP] 〒520-3035 滋賀県栗太郡栗東町霊仙寺203番11 Shiga, (JP) 伊藤弘喜(ITO, Hiroki)[JP/JP] 〒525-0026 滋賀県草津市渡川2丁目8番31号 Shiga, (JP) 小原知海(OHARA, Tomomi)[JP/JP] 〒525-0032 滋賀県草津市大路2丁目3番8号 Shiga, (JP)	(74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: COMPOSITE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME (54)発明の名称 複合逆浸透膜およびその製造方法 (57) Abstract A composite reverse osmosis membrane comprising a polyamide skin layer provided on a porous support, wherein the contact angle of water on the surface of the polyamide skin layer is set to be not more than 45°. This membrane has excellent salt cut-off property and high water permeability. It can be prepared by coating a porous support with a solution A containing a compound having two or more reactive amino groups to form a layer, bringing a solution B containing a polyfunctional acid halide compound into contact with this layer, and then bringing a solution C containing a polyfunctional acid halide compound and having a concentration higher than that of the solution B into contact with the above layer to form a polyamide skin layer. The concentration of the polyfunctional acid halide compound in the solution C is preferably at least 1.2 times higher than the concentration of the polyfunctional halide compound in the solution B.		

(57)要約

多孔性支持体上に、ポリアミドスキン層が形成された複合逆浸透膜において、前記ポリアミドスキン層表面と水との接触角を45度以下に設定する。このような複合逆浸透膜は、高塩阻止率と高水透過性を併有する。この複合逆浸透膜は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Cも前記層に接触させることによりポリアミドスキン層を形成することにより製造できる。前記溶液Cの多官能性酸ハロゲン化合物濃度は、溶液Bの多官能性ハロゲン化合物濃度の1.2倍以上が好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

複合逆浸透膜およびその製造方法

技術分野

5 本発明は、液状混合物中の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜およびその製造方法に関し、詳しくは、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とするポリアミドスキン層を備え、高塩阻止率と高透過性を併せ有する複合逆浸透膜およびその製造方法に関する。

10 このような複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適であり、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である産業排水等から、その中に含まれる汚染源若しくは有効物質を除去回収するのにも使用でき、排水のクローズ化に寄与することができる。その他に、食品工業等の分野において有効成分の濃縮等にも用いることができる。

15 背景技術

従来より、非対称逆浸透膜と構造の異なる逆浸透膜として、多孔性支持体上に選択分離能を有する薄膜（スキン層）が形成された複合逆浸透膜が知られている。

20 このような複合逆浸透膜として、現在、多孔性支持体上に、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化合物との界面重合によって得られるポリアミド製薄膜を有するものが多く提案されている（例えば、特開昭55-147106号公報、特開昭62-121603号公報、特開昭63-218208号公報、特開平2-187135号公報等）。また、多孔性支持体上に、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲ

ン化合物との界面重合によって得られるポリアミド製薄膜を有する複合逆浸透膜も提案されている（例えば、特開昭61-42308号公報等）。

5 しかしながら、前記従来の複合逆浸透膜は、高い脱塩性能及び水透過性を有するが、未だ十分でなく、さらに高い脱塩性能を維持したまま水透過性を向上させることが、効率面などの点から要求されている。これらの要求に対し、各種添加剤を使用する技術（例えば、特開昭63-12310号等）が提案されているが、前記要求に到達するレベルの複合逆浸透膜を得ることができないのが現状である。

10 また、特開昭63-178805号公報において、2段階反応により薄膜を形成する方法であって、2段階目に低濃度の多官能性反応試薬を含ませる方法が提案されているが、この方法により得られた複合逆浸透膜は、塩阻止率は若干高くなるものの透過速度は逆に低下しており、この方法によっても、前記要求を満たす複合逆浸透膜は得られない。

15 そこで、本発明の目的は、高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜およびその製造方法を提供することである。

発明の開示

20 前記目的を達成するために、本発明の複合逆浸透膜は、多孔性支持体上に、ポリアミドスキン層が形成された複合逆浸透膜であって、前記ポリアミドスキン層表面と水との接触角が45度以下になるようにする。

25 このように、前記接触角が45度以下であると、高い塩阻止率を維持するとともに、透過流束が高くなり、水透過性が優れるようになる。前記接触角の好ましい範囲は、40度以下である。

 本発明において、前記接触角は、常法により測定することができる。

例えば、前記ポリアミドスキン層表面を清浄にし、かつよく乾燥させ、この上に純水を滴下し、この水滴と前記ポリアミドスキン層とが形成する角（前記水滴の内部の方の角）を測定すればよい。なお、前記測定は、滴下して約15秒経過後に行うことが好ましい。

- 5 本発明の複合逆浸透膜は、これを構成する前記ポリアミドスキン層が、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物と、2つ以上の反応性酸ハロゲン基を有する多官能性酸ハロゲン化合物とを反応させて形成されたポリアミドスキン層であることが好ましい。

- 10 本発明の複合逆浸透膜の性能は、供給液0.05重量%食塩水、操作圧力 5 kg f / cm^2 、温度 25°C 、pH6.5の条件で評価した場合、塩阻止率が98%以上、透過水量が $0.5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上であることが好ましい。このレベルの高塩阻止率および高透過水量が得られれば、実際の運転圧力を 5 kg f / cm^2 以下、例えば 3 kg f / cm^2 位の低圧力にしてもイオンを除去できるため、本複合逆浸透膜を用いた設備の配管を、ポリ塩化ビニル等の安価な材料のパイプで組むことが可能
- 15 となり、コスト的に有利となる。また、前記性能の複合逆浸透膜であれば、水道水レベルの圧力でも十分に使用できる。好ましくは、前記と同条件において、塩阻止率が98%以上、透過水量が $0.6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上であり、さらに好ましくは、塩阻止率が99%以上、透過水量が $0.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上である。
- 20 .

- 25 つぎに、本発明の複合逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Cも前記層に接触させることによりポリアミドスキン層を形成するという方法である。

この方法によれば、前記本発明の複合逆浸透膜を製造することができる。

5 なお、本発明の複合逆浸透膜は、この製造方法により製造することが好ましいが、これに限定されず、他の製造方法によっても製造することが可能である。

10 本発明の製造方法において、前記溶液 C に含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度は、前記溶液 B に含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度の 1.2 倍以上であることが好ましく、特に好ましくは 1.3 倍以上かつ 5000 倍以下である。すなわち、1.2 倍未満の場合は、高塩
阻止率および高透過水量を併せ有する複合逆浸透膜が得られないおそれがあり、逆に 5000 倍を超える場合は、それに見合う性能の向上が得られずコスト的または効率的に不利となるおそれがあるからである。なお、前記濃度の基準は、特に制限されず、例えば重量基準であってもよい。

15 本発明の製造方法において、前記溶液 C に接触させる際に、未反応の溶液 B が残存していることが好ましい。

20 なお、前記溶液 B が残存しているとは、前記溶液 C に接触させる際に、目視で前記溶液 B が確認できることをいう。前記溶液 C に接触させる際に前記溶液 B が残存していなくても、高塩阻止率および高透過水量を併せ有する複合逆浸透膜が得られるが、前記溶液 B が残存していれば、それ以上に高性能の複合逆浸透膜が得られる。

25 本発明において、前記溶液 A に含有される 2 つ以上の反応性アミノ基を有する化合物は、芳香族多官能アミン、脂肪族多官能アミンおよび脂環式多官能アミンからなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。

前記芳香族多官能アミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フ

エチレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドールおよびキシリレンジアミンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族多官能アミンが好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

前記脂肪族多官能アミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミンおよびトリス(2-アミノエチル)アミンからなる群から選択される少なくとも一つの脂肪族多官能アミンが好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

前記脂環式多官能アミンとしては、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジンおよび4-アミノメチルピペラジンからなる群から選択される少なくとも一つの脂環式多官能アミンが好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

本発明において、前記溶液Bおよび溶液Cに含まれる多官能性ハロゲン化合物としては、芳香族多官能性酸ハロゲン化合物、脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物および脂環式多官能性酸ハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも一つの多官能性ハロゲン化合物が好ましい。

前記芳香族多官能性酸ハロゲン化合物としては、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライドおよびクロロスルホンルベンゼンジカルボン酸クロライドから選択される少なくとも一つの芳香族多官能性酸ハロゲン化合物が好ましく、これらは

単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

前記脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物としては、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライドおよびアジポイルハライドから
5 なる群から選択される少なくとも一つの脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物が好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

前記脂環式多官能性酸ハロゲン化合物としては、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタントリカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライドおよびテトラヒドロフランジカルボン酸クロ
10 ライドから選択される少なくとも一つの脂環式多官能性酸ハロゲン化合物が好ましく、これらは、単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

本発明において、前記溶液Bおよび溶液Cの少なくとも一方の溶液に含まれる多官能性酸ハロゲン化合物が親水基を有することが好ましい。
20 前記親水基としては、 $-\text{COOX}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{X}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_3\text{Y}$ および $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ からなる群から選択される少なくとも一つの基が好ましい。なお、前記Xは、水素原子、アルカリ金属または $-\text{NH}_4$ を示し、Rは水素原子またはアルキル基を示し、Yはハロゲンを示す。これらの親水基の具体例としては、カル
25 ボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基等があげられ、このなかでも、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基が好ましい。

本発明の製造方法において、前記溶液 C に接触させた後、さらに酸性水溶液およびアルカリ性水溶液の少なくとも一方の水溶液に接触させることが好ましい。前記酸性水溶液としては、pH 1～5 の酸性水溶液が好ましく、この溶液の酸性物質としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸等があげられる。前記アルカリ性水溶液としては、pH 8～13 のアルカリ性水溶液が好ましく、この溶液のアルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム等があげられる。

発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で使用する前記溶液 A に含まれる、2 つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物は、特に限定されず、例えば、前記化合物を使用することができる。また、前記溶液 A は、通常、水溶液である。

前記溶液 A は、前記アミン成分の他に、他の成分を含有していてもよい。例えば、製膜を容易にし、または得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

また、前記溶液 A は、特開平 2-187135 号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等を含有することが好ましい。これらのアミン塩を含有することにより、溶液 A の支持体への吸収性が良くなり、縮合反応が促進され、製膜が容易になるからである。

前記溶液 A は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含有してもよい。これらの界面活性剤は、前記溶液 A の多孔性支持体への濡れ性を改

善するのに効果がある。

本発明において、特開平 8-224452 号公報に記載の溶解度パラ
メーター $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ の物質を、前記溶液 A に含有させたり、
前記溶液 A、B および C の反応物に存在させることで透過流束をさ
5 らに高めることができる。

前記溶解度パラメーターとは、液体のモル蒸発熱を $\Delta H \text{ cal/mol}$ 、モル
体積を $V \text{ cm}^3/\text{mol}$ とするとき、 $(\Delta H/V)^{1/2} \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ で定
義される量をいう。

このような溶解度パラメーターを有する物質としては、例えば、アル
10 コール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類
、含硫黄化合物類などであって前記所定の溶解度を有するものがあげら
れる。

前記アルコール類としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブ
タノール、ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、
15 t-アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール
、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、2-エチルブタノール、
2-エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラ
ヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、t-ブタノ
ール、ベンジルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル
20 -2-ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、エチレン
グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ
エチレングリコール等があげられる。

前記エーテル類としては、例えば、アニソール、エチルイソアミルエ
ーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラ
ウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイ
25 ソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエ

ーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロ
ピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロ
ピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル
、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル-*t*-ブチルエーテル、モ
5 ノジクロロジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、
エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエ
ーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール
モノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチ
レングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエ
10 テル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコール
モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエ
チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリン等が
あげられる。

前記ケトン類としては、例えば、エチルブチルケトン、ジアセトンア
15 ルコール、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、
メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサン
等があげられる。

前記エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブ
ロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、
20 酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル
等が挙げられる。

前記ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、アリルクロライド、塩
化アミル、ジクロロメタン、ジクロロエタン等があげられる。

前記含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、スル
25 ホラン、チオラン等が挙げられる。

これらの中でも、特に、前記アルコール類、前記エーテル類が好まし

い。これらの化合物は単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

さらに、上記界面での重縮合反応を促進するために、前記溶液Aに、
5 界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。

本発明で好ましく用いられる溶液Bおよび溶液Cの溶媒としては、例えば、水非混和性有機溶剤があげられ、このなかで、例えば、炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等）、ハロゲン系炭化水素（例えば、四塩化炭素、トリクロロトリフルオロエタン、ジフロロテトラクロルエタン）等が特に好ましく用
10 いられる。

本発明で使用される前記溶液Bおよび溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化合物は、特に限定されず、前述の化合物が使用できる。

15 本発明において、前記2以上のアミノ基を有する化合物と、前記多官能性酸ハロゲン化合物とが界面重合することにより、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする薄膜（ポリアミドスキン層）が形成される。

前記溶液A、溶液B、溶液Cにおいて、前記2以上のアミノ基を有する化合物および前記多官能性酸ハロゲン化合物の濃度は、前記溶液Bと
20 溶液Cの両多官能性酸ハロゲン化合物の濃度比が前記所定の範囲内であれば特に限定されるものではないが、溶液Bの多官能性酸ハロゲン化合物濃度は、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、溶液Cの多官能性酸ハロゲン化合物濃度は、通常0.02～50%、
25 好ましくは0.06～20%であり、2以上のアミノ基を有する化合物濃度は、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である

。

本発明において、前記ポリアミドスキン層を支持する多孔性支持体は、前記層を支持し得る物であれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々の材料から形成されたものをあげることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリーテルスルホンから形成された多孔性支持膜が好ましく用いられる。

前記多孔性支持膜は、通常、約25～125 μ m、好ましくは約40～75 μ mの厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

本発明の製造方法は、前述の材料を用い、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、前記多孔性支持体上に、2以上のアミノ基を有する化合物を含有する溶液Aを塗工により被覆して第1の層を形成し、この第1の層上に多官能酸ハロゲン化合物を含有する溶液Bを塗工して被覆した後、さらに前記溶液Cを塗工により被覆し、通常約20～150℃、好ましくは約70～130℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間加熱乾燥して、ポリアミドからなる水透過性の薄膜（ポリアミドスキン層）を形成する。この薄膜は、その厚さが、通常約0.02～2 μ m、好ましくは約0.1～1.0 μ mの範囲にある。また、このポリアミドスキン層は、通常、内部架橋を有する。

また、本発明の複合逆浸透膜の製造方法において、特公昭63-36803号公報に記載されているように、得られた複合逆浸透膜に対し、さらに次亜塩素酸等による塩素処理を行って塩阻止性能をさらに向上させることもできる。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

(実施例 1)

m-フェニレンジアミン 2.0 重量%、ラウリル硫酸ナトリウム 0.15 重量%、トリエチルアミン 2.0 重量%、カンファースルホン酸 4.0 重量%、イソプロピルアルコール 8 重量%を含有した水溶液を溶液 A とし、これを多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液 A を除去して前記支持膜上に上記溶液 A の層を形成した。

ついで、前記支持膜の表面に、トリメシン酸クロライド 0.12 重量%を含むイソオクタン溶液を溶液 B として接触させ、その溶液 B が目視で乾かないうちに、トリメシン酸クロライドを 0.5 重量%を含むイソオクタン溶液を溶液 C としてさらに前記層に接触させ、その後 120℃ の熱風乾燥機の中で 3 分間保持して、前記支持膜上にポリアミドスキン層を形成し、複合逆浸透膜を得た。

得られた複合逆浸透膜の性能は、500 ppm の塩化ナトリウムを含む pH 6.5 の食塩水を 5 kg f / cm^2 の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は 99.5%、透過流束は $1.1 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ 日であった。

また、得られた複合逆浸透膜を通水した後、60℃にて 1 時間乾燥し、蒸留水を膜面（ポリアミドスキン層表面）に滴下し、15 秒後にその接触角を測定したところ、接触角は 39 度であった。

20 (実施例 2、3、比較例 1、2)

実施例 1 において、溶液 C のトリメシン酸クロライド濃度を変える以外は、実施例 1 と同様にして複合逆浸透膜を得た。これらの複合逆浸透膜の性能評価を、実施例 1 と同様にして行った。その結果を下記の表 1 に示す。

25 (実施例 4)

実施例 1 において、溶液 B が目視で乾いた後溶液 C と接触させる以外

は、実施例 1 と同様にして複合逆浸透膜を得た。この複合逆浸透膜の性能評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を下記の表 1 に示す。

5 (表 1)

	溶液 C 中の多官能性 酸ハロゲン化合物濃度	塩阻止率	透過流束	水接触角
	(wt%)	(%)	($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ 日}$)	(度)
10 実施例 2	0. 2 5	9 9. 5	0. 9	2 9
実施例 3	1. 0	9 9. 5	1. 0	3 2
実施例 4	0. 5 0	9 9. 5	0. 8	3 9
比較例 1	0. 0 0	9 3	0. 7	5 1
比較例 2	0. 1 2	9 7	0. 7	4 7

15

前記表 1 から分かるように、水接触角が 4 5 度以下で、溶液 C のトリメシン酸クロライド濃度が、溶液 B のトリメシン酸クロライド濃度より高い (1. 2 倍以上) 実施例の複合逆浸透膜は、透過流束および塩阻止率が共に高く、高性能の複合逆浸透膜であることが分かる。特に、溶液 B が未乾燥の状態と溶液 C を接触した実施例 1、2、3 は、その性能が優れていた。

20

これに対し、水接触角が 4 5 度を越えた比較例の複合逆浸透膜は、透過流束が低かった。

25

産業上の利用分野

以上のように、本発明の複合逆浸透膜は、現在要求されているレベル

と同等かそれ以上の高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜である。本発明の複合逆浸透膜を用いれば、低い運転圧力でも塩等の分離が十分に可能であるため、例えば、水浄化装置の配管をポリ塩化ビニル等の安価な材料のパイプで組むことが可能となって、コスト的に有利となる。また、本発明の複合逆浸透膜は、水道水レベルの圧力でも使用できるため、家庭用水浄化装置にも適用できる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 多孔性支持体上に、ポリアミドスキン層が形成された複合逆浸透膜であって、前記ポリアミドスキン層表面と水との接触角が45度以下である複合逆浸透膜。
5
2. 接触角が40度以下である請求項1記載の複合逆浸透膜。
3. ポリアミドスキン層が、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物と、2つ以上の反応性酸ハロゲン基を有する多官能性酸ハロゲン化合物とを反応させて形成されたポリアミドスキン層である請求項1記載の複合逆浸透膜。
10
4. 供給液0.05重量%食塩水、操作圧力 5 kgf/cm^2 、温度25℃、pH6.5の条件において、塩阻止率が98%以上、透過水量が $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上である請求項1記載の複合逆浸透膜。
15
5. 供給液0.05重量%食塩水、操作圧力 5 kgf/cm^2 、温度25℃、pH6.5の条件において、塩阻止率が98%以上、透過水量が $0.6\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上である請求項1記載の複合逆浸透膜。
20
6. 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Cも前記層に接触させることによりポリアミドスキン層を形成する複合逆浸透膜の製造方法。
25

7. 溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度が、溶液Bに含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度の1.2倍以上である請求項6記載の製造方法。
- 5 8. 溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度が、溶液Bに含まれる多官能性酸ハロゲン化合物の濃度の1.3倍以上かつ5000倍以下である請求項6記載の製造方法。
- 10 9. 溶液Cに接触させる際に、未反応の溶液Bが残存している請求項6記載の製造方法。
- 15 10. 溶液Aに含有される2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物が、芳香族多官能アミン、脂肪族多官能アミンおよび脂環式多官能アミンからなる群から選択される少なくとも一つの化合物である請求項6記載の製造方法。
- 20 11. 芳香族多官能アミンが、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドールおよびキシリレンジアミンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族多官能アミンであり、脂肪族多官能アミンが、エチレンジアミン、プロピレンジアミンおよびトリス(2-アミノエチル)アミンからなる群から選択される少なくとも一つの脂肪族多官能アミンであり、脂環式多官能アミンが、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン
- 25

および 4-アミノメチルピペラジンからなる群から選択される少なくとも一つの脂環式多官能アミンである請求項 10 記載の製造方法。

12. 溶液 B および溶液 C に含まれる多官能性酸ハロゲン化合物が、
5 芳香族多官能性酸ハロゲン化合物、脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物および脂環式多官能性酸ハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも一つの多官能性酸ハロゲン化合物である請求項 6 記載の製造方法。

13. 芳香族多官能性酸ハロゲン化合物が、トリメシン酸クロライド
10 、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライドおよびクロロスルホニルベンゼンジカルボン酸クロライドから選択される少なくとも一つの芳香族多官能性酸ハロゲン化合物であり、脂肪族多官能性酸
15 ハロゲン化合物が、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライドおよびアジポイルハライドからなる群から選択される少なくとも一つの脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物であり、脂環式多官能性酸ハロゲン化合物が、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブ
20 タンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタントリカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライドおよびテ
25 トラヒドロフランジカルボン酸クロライドから選択される少なくとも一つの脂環式多官能性酸ハロゲン化合物である請求項 12 記載の製造方法

。

14. 溶液Bおよび溶液Cの少なくとも一方の溶液に含まれる多官能性酸ハロゲン化合物が親水基を有する請求項6記載の製造方法。

5

15. 親水基が、 $-\text{COOX}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{X}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_3\text{Y}$ および $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ からなる群から選択される少なくとも一つの基であり、前記Xは、水素原子、アルカリ金属または $-\text{NH}_4$ を示し、Rは水素原子またはアルキル基を示し、Yはハロゲンを示す請求項14記載の製造方法。

10

16. 溶液Cの接触後、さらに酸性水溶液およびアルカリ性水溶液の少なくとも一方の水溶液に接触させる請求項6記載の製造方法。

15

17. 酸性水溶液のpHが、pH1～5の範囲であり、アルカリ性水溶液のpHが、pH8～13の範囲である請求項16記載の製造方法。

20

25